

4P039

イモゴライト内部の二酸化炭素の安定化における水分子の影響

(京工織大) ○伊藤優, 湯村尚史, 小林久芳

Influence of water molecules in the stabilization of carbon dioxide inside imogolite

(Kyoto Institute of Technology) ○Suguru Ito, Takashi Yumura, Hisayoshi Kobayashi

[緒言] イモゴライトはナノメートルサイズの細孔を有するチューブ状物質である。この物質は、細孔内壁に存在する水酸基を利用して二酸化炭素を吸着する能力を有している[1]。この吸着能は細孔内部に存在する水分子の有無によって左右されることも実験的に報告されている。しかし今までのところ、その吸着メカニズムは明らかになっていない。そこで本研究では密度汎関数法計算を用いてイモゴライト内部で二酸化炭素がどのように取り込まれるかを調べた。さらに、この吸着メカニズムが水分子の存在でどのように影響を受けるかも調べた。イモゴライト内部表面と二酸化炭素との相互作用に関する知見を得るため、密度汎関数法計算を行った。

[計算方法] 本研究では内径 8.0 Å 外径 16.0 Å を有するイモゴライトチューブ (IM) を、周期的境界条件のもとでモデル化した。このユニットセルは $\text{Al}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{70}\text{Si}_{10}$ からなり、そのセルの長さは 4.91Å である。この IM モデル内部に一つの二酸化炭素分子を取り込み、密度汎関数法計算 (PBE 汎関数) により構造最適化を行った ($\text{CO}_2@IM$)。また CO_2 吸着における水分子の役割を調べるため、 n 個の水分子を $\text{CO}_2@IM$ に挿入した構造での最適化も行った ($n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2@IM$)。基底関数として水分子、二酸化炭素とイモゴライト内部の水酸基に 6-31G** 基底、その他の原子に 3-21G 基底を用いた。

[結果・考察] 密度汎関数法計算を行うことで、 $\text{CO}_2@IM$ の最適化構造を得た。この構造において、二酸化炭素とイモゴライトチューブとの間に 3.8 kcal/mol の安定化エネルギーが働くことが分かった。次に $n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2@IM$ においても二酸化炭素の安定化エネルギーを見積もった。図 1 には、二酸化炭素とイモゴライトとの安定化エネルギーが含有される水分子の数 (n) の関数

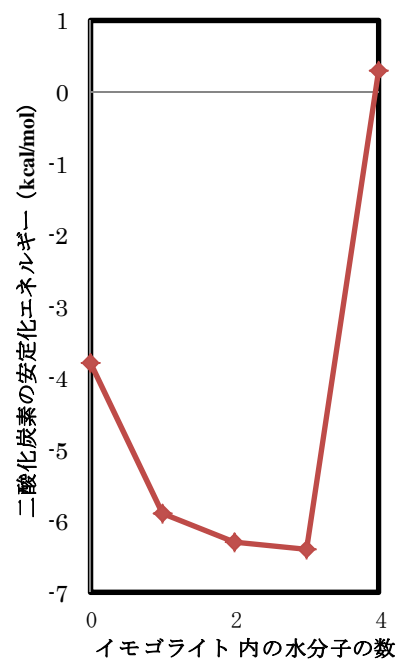


Fig.1 二酸化炭素の安定化エネルギー

として示されている。この図より、イモゴライト内部の少数の水分子は二酸化炭素の安定化に寄与することが分かる。実際、水分子の数が 3 以下の場合、水分子の数が増加するごとに安定化の度合いは大きくなる。一方、水分子の数が 4 の場合、二酸化炭素とイモゴライトとの間に有効な安定化エネルギーが働かないことも分かった。

この安定化エネルギーの水分子の数依存性に関する知見を得るため、最適化構造の詳細を議論する(図 2)。図 2(a) から、 $\text{CO}_2@IM$ においてイモゴライト内部の二酸化炭素は表面水酸基との間に水素結合を生成し、その結果、安定化することが分かる。この構造に少数の水分子 ($n \leq 3$) が挿入される場合、二酸化炭素は上述の表面水酸基に加え、水分子との間にも新たな水素結合を生成する(図 2(b))。この新たな水素結合の生成により、 $n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2@IM$ での二酸化炭素は更なる安定化を得る。その結果、イモゴライトチューブに三つの水分子が内包される場合、その安定化エネルギー (-6.4kcal/mol) は最も顕著になった。この時、二酸化炭素は 3 つの水分子および 2 つの表面水酸基との間に水素結合を生成する。このため、二酸化炭素の安定化に有効な水素結合が生成するにはある程度のスペースが必要である。このようなスペースは $4\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2@IM$ (図 2(c)) には存在しないため、水分子の酸素原子と二酸化炭素との間に静電的な反発が働く。この反発エネルギーは、水素結合生成による安定化エネルギーを相殺するため、有効な安定化は得られないことが分かった。つまり、水素結合生成による安定化を獲得するには、内部空間のサイズが重要であることが分かった。

以上の密度汎関数法計算の結果、イモゴライト内部の二酸化炭素を安定にするためには少量の水の存在が重要であることが分かった。この水分子の役割は二酸化炭素との間に働く水素結合が生成することで発現し、この効果はイモゴライトの制限された空間を利用することで調整されることも明らかになった。

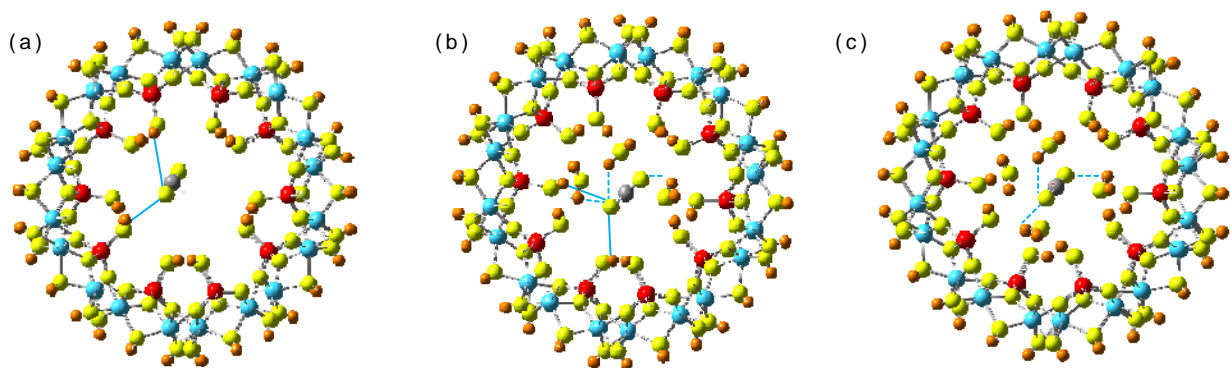


Fig. 2 (a) $\text{CO}_2@IM$ 構造, (b) $3\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2@IM$ 構造, (c) $4\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2@IM$ 構造. 実線(破線)は二酸化炭素と表面水酸基(水分子)との間に生成する水素結合を表す。